

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT
NOTIFICATION D'ELECTION
(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 28 février 2001 (28.02.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/01503	Référence du dossier du déposant ou du mandataire SPX-PCT-6
Date du dépôt international (jour/mois/année) 31 mai 2000 (31.05.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 04 juin 1999 (04.06.99)
Déposant PERRUT, Michel	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

20 décembre 2000 (20.12.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé Henrik Nyberg
no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	no de téléphone: (41-22) 338.83.38

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915

916

917

918

919

920

921

922

923

924

925

926

927

928

929

930

931

932

933

934

935

936

937

938

939

940

941

942

943

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965

966

967

968

969

970

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

986

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

997

998

999

1000

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference SPX-PCT-6	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT IPEA 416)	
International application No. PCT FR00 01503	International filing date (day month year) 31 May 2000 (31.05.00)	Priority date (day month year) 04 June 1999 (04.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 11 04		
Applicant SEPALEX (SOCIETE ANONYME)		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and or drawings which have been amended and are the basis for this report and or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

RECEIVED

FEB 15 2002

TC 1700

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 December 2000 (20.12.00)	Date of completion of this report 09 August 2001 (09.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT FR00 01503

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-21 , as originally filed
 pages _____ , filed with the demand
 pages _____ , filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages 1-10 , as originally filed
 pages _____ , as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____ , filed with the demand
 pages _____ , filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
 pages 1 2-2 2 , as originally filed
 pages _____ , filed with the demand
 pages _____ , filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____ , as originally filed
 pages _____ , filed with the demand
 pages _____ , filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and "0.1").

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT FR00 01503

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

See supplemental box

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP/90/01513

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1 Statement

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

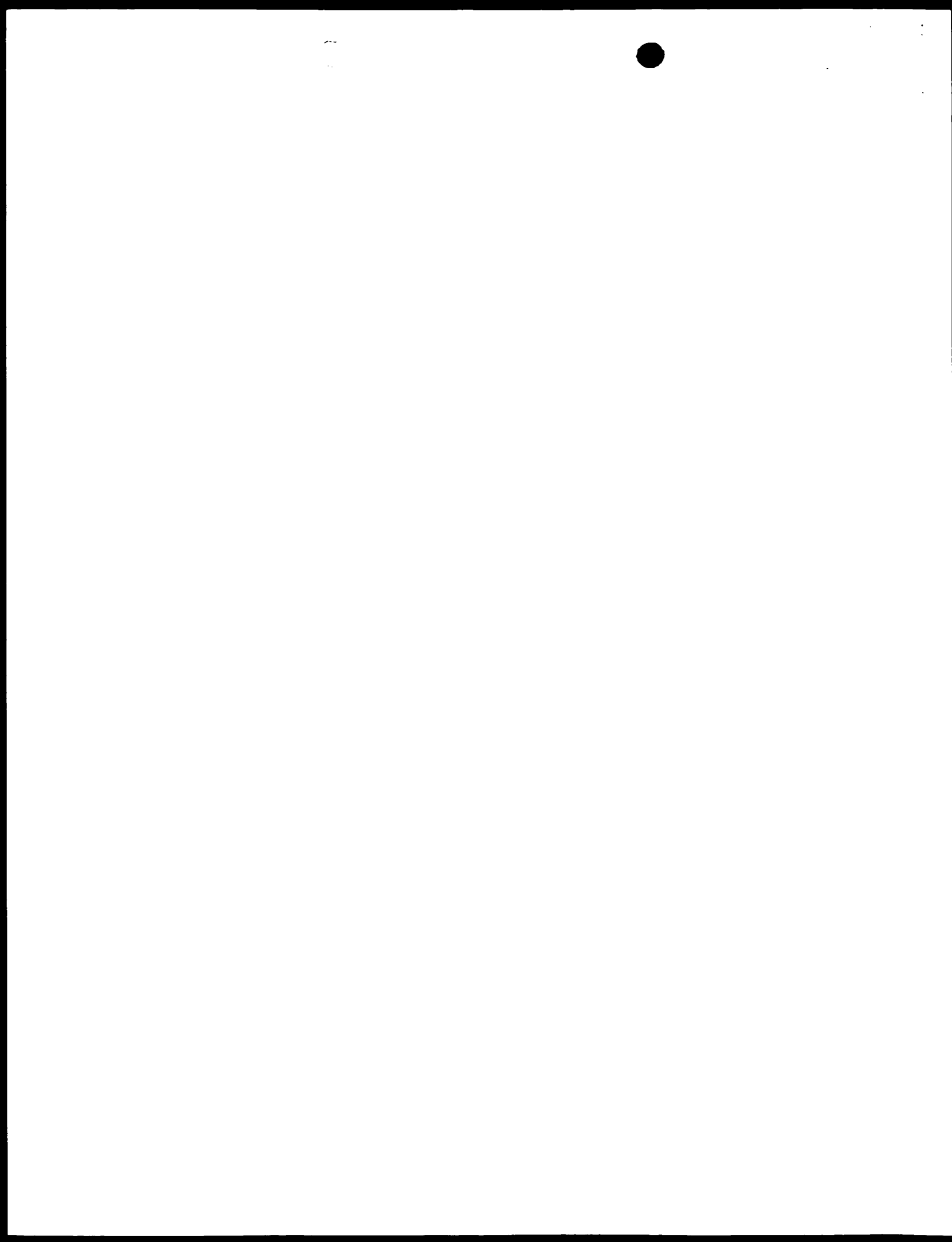
2 Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D1: US-A-5 430 224 (SCHUCKER ROBERT C. 4 July 1995
1995-07-04).

1.1 Claims 1 and 2: D1 discloses a separation element using supercritical solvents with injection points, drawing points and a membrane phase separation element (Figure 1). D1 also states that multiple separation elements can be used in series and under counter-current conditions with the hollow fiber bundles (column 4, lines 57-58; column 5, lines 8-10). It is not specified how these multiple elements in series are arranged.

A person skilled in the art knows the various possible arrangements for existing separation methods in stages and under counter-current conditions, including that described in the present application. This method has a conventional arrangement that is also present in a fractionator, for example. Even if the distillation is another type of separation method, the base elements thereof are also separation elements that can be defined as "black boxes" with two inlets and two outlets having



a separation function. Therefore, a person skilled in the art could use the same arrangement by including the separation elements presented in II. Therefore, if the arrangement presented does not lead to an unexpected effect, the subject matter of Claims 1 and 2 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

- 1.1 **Claim 3:** The use of membranes with polypropylene fibers is not known from the prior art. However, it appears necessary to specify what technical problem is solved by the use of this material.
- 1.3 **Claims 4-5** (see Box VIII): It appears that these features are implicitly included in a method with steps and under counter-current conditions.
- 1.4 **Claim 6** (see Box VIII): Maintaining constant enthalpy in the method appears entirely standard for this type of method.
- 1.5 **Claims 7-10:** Adding secondary installations does not appear to involve an inventive step.

Therefore, at this stage in the procedure, the subject matter of Claims 3-10 does not appear to involve an inventive step (PCT Article 33(3)).



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made

1.1 **Claim 1:** Some of the features disclosed in the device claim serve more to explain the way in which the device is used than to define the device clearly in terms of technical features. Therefore, the restrictions intended by these features are not clear from said claim, contrary to the requirement of PCT Article 6. Such features can be included in a method claim.

1.2 **Claims 4-6:** Some of the features disclosed in Claims 4-6 serve more to explain the way in which the device is used than to define the device clearly in terms of technical features. Therefore, the restrictions intended by these features are not clear from said claim, contrary to the requirement of PCT Article 6.



PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Reference du dossier du déposant ou du mandataire SPX-PCT-6	POUR SUITE A DONNER		voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR00/01503	Date du depot international (jour/mois/année) 31/05/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 04/06/1999	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01D11/04			
Déposant SEPAREX (SOCIETE ANONYME) et al.			

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

I ☒ Base du rapport

II ☐ Priorité

III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

IV ☐ Absence d'unité de l'invention

V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

VI ☐ Certains documents cités

VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale

VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 20/12/2000	Date d'achèvement du présent rapport 09.08.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Office européen des brevets D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523655 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 </div> </div>	Fonctionnaire autorisé Skowronski, M N° de téléphone +49 89 2399 8475





RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01503

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-21 version initiale

Revendications, N°:

1-10 version initiale

Dessins, feuilles:

1/2-2/2 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01503

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-10 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-10
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-10 Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée



Il est fait référence au document suivant:

D1: US-A-5 430 224 (SCHUCKER ROBERT C) 4 juillet 1995 (1995-07-04)

Concernant le point V

- 1.1 **Revendications 1 et 2:** D1 montre un élément de séparation utilisant des solvants en état supercritique avec des points d'injection, des points de soutirage et un élément de séparation de phases à membrane (figure 1). D1 dit aussi que des éléments de séparation multiples peuvent être utilisés en série et en contre-courant avec des faisceaux de fibres creuses (colonne 4, lignes 57-58; colonne 5, ligne 8-10). Il n'est pas précisé comment ces éléments multiples en série sont disposés.

L'homme de métier connaît les différentes dispositions possibles pour des procédés de séparation à étages et en contre-courant existants, dont celui décrit dans la présente demande. Ce procédé a une disposition classique qui par exemple est aussi présente dans une colonne de distillation. Même si la distillation est un autre type de procédé de séparation, ses éléments de base sont aussi des éléments de séparation, qui peuvent être définies comme des "boîtes noires" avec deux entrées et deux sorties ayant une fonction de séparation. Par conséquent, des colonnes similaires de distillation, d'extraction, d'adsorption etc. ont la même disposition de "boîtes noires". Donc l'homme de métier pourrait avoir recours à l'utilisation de la même disposition en prenant les éléments de séparation présentée dans D1.

Par conséquent, si la disposition présentée n'induit pas un effet inattendu, le sujet des revendications 1 et 2 n'est impliqué pas une activité inventive (article 33(3) PCT).

- 1.2 **Revendication 3:** L'utilisation de membranes avec des fibres de polypropylène n'est pas connue dans l'état de l'art antérieur. Par contre, il semble nécessaire de préciser le problème technique résolu par l'utilisation de cette matière.
- 1.3 **Revendications 4-5:** (voir point VIII) Il semble, que ces caractéristiques soient implicitement données pour un procédé à étapes en contre-courant.



- 1.4 **Revendication 6:** (voir point VIII) Maintenir l'enthalpie constante dans le procédé semble tout à fait normal pour ce type de procédé.
- 1.5 **Revendication 7-10:** Le rajout d'installations secondaires ne semble pas impliquer une activité inventive.

Par conséquent, à ce stade de la procédure l'objet des revendications 3-10 ne semble pas impliquer d'activité inventive (article 33(3) PCT).

Concernant le point VIII

- 2.1 **Revendication 1:** Certaines caractéristiques énoncées dans la revendication de dispositif servent plus à expliciter le mode d'utilisation du dispositif qu'à définir clairement le dispositif en termes de caractéristiques techniques. Les limitations que l'on entend définir par ces caractéristiques ne ressortent donc pas clairement de cette revendication, contrairement à ce qui est exigé à l'article 6 PCT. Des telles caractéristiques peuvent être incorporer dans un revendication de procédé.
- 2.2 **Revendications 4-6:** Certaines caractéristiques énoncées dans les revendications de dispositif 4-6 servent plus à expliciter le mode d'utilisation du dispositif qu'à définir clairement le dispositif en termes de caractéristiques techniques. Les limitations que l'on entend définir par ces caractéristiques ne ressortent donc pas clairement de cette revendication, contrairement à ce qui est exigé à l'article 6 PCT.



WO 00/74805 A1



(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

DISPOSITIF DE FRACTIONNEMENT DE MELANGES

La présente invention concerne un dispositif industriel de fractionnement de mélanges de composants à l'aide de solvants. Elle concerne plus précisément l'utilisation pour ce faire d'un solvant liquide, appelé diluant, et d'un solvant porté à pression supercritique, c'est-à-dire un fluide en état supercritique ou un liquide subcritique, et ce en utilisant des membranes poreuses.

On sait que les corps sont généralement connus sous trois états : solide, liquide et gazeux, et que l'on passe de l'un de ces états à un autre état en faisant varier la température et/ou la pression. Or il existe un point au-delà duquel on peut passer de l'état liquide à l'état vapeur sans passer par une ébullition ou, en sens inverse, par une condensation, ce passage s'effectuant alors de façon continue. Un tel point est appelé le point critique.

On désignera par fluide supercritique, un fluide qui se trouve dans un état caractérisé soit par une pression et une température respectivement supérieures à la pression et à la température critiques dans le cas d'un corps pur, soit par un point représentatif (sur un graphique pression/température) situé au-delà de l'enveloppe des points critiques dans le cas d'un mélange. Un tel fluide supercritique présente, pour de très nombreuses substances, un pouvoir solvant élevé, de beaucoup supérieur à celui de ce même fluide à l'état de gaz comprimé.

Il en est de même des liquides dits "subcritiques" c'est-à-dire qui se trouvent dans un état caractérisé soit par une pression supérieure à la pression critique et par

une température inférieure à la température critique, dans le cas d'un corps pur, soit par une pression supérieure aux pressions critiques des composants et une température inférieure aux températures critiques des composants dans le cas d'un mélange.

Les variations importantes et modulables du pouvoir solvant de ces fluides sont d'ailleurs utilisées dans de nombreux procédés d'extraction (solide/fluide), de fractionnement (liquide/fluide), de chromatographie analytique ou préparative, de traitement des matériaux (céramiques, polymères). Des réactions chimiques ou biochimiques sont également réalisées dans de tels solvants.

On notera que les propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone ainsi que sa pression critique de 7,4 MPa et sa température critique de 31°C, en font un solvant préféré dans de nombreuses applications, d'autant qu'il ne présente pas de toxicité et est disponible à très bas prix en très grande quantité. De plus, solvant non polaire, le dioxyde de carbone porté à pression supercritique est parfois additionné d'un co-solvant constitué d'un solvant organique polaire qui va modifier son pouvoir solvant de façon notable, surtout vis-à-vis de molécules présentant une certaine polarité. On utilise souvent l'éthanol à cette fin.

L'un des avantages principaux des procédés mettant en oeuvre les fluides à pression supercritique réside dans la facilité de réaliser la séparation entre le solvant (le fluide) et les extraits et solutés, ainsi qu'il a été décrit dans de nombreuses publications et, pour certains

aspects importants de mise en oeuvre, dans le brevet FR-A-2 584 618. Les propriétés intéressantes de ces fluides sont d'ailleurs utilisées depuis longtemps en extraction solide-fluide et fractionnement liquide-fluide.

5 La présente invention a pour but de permettre, à des fins de production industrielle, la séparation d'un mélange liquide en ses différentes fractions en utilisant un système dérivé dans sa conception générale des procédés classiquement appelés "fractionnement fluide-liquide ou
10 liquide-liquide à contre-courant" tels que ceux utilisés à grande échelle depuis plusieurs décennies.

Suivant l'invention, on combinera différents modules élémentaires de séparation, chacun étant constitué d'un récipient généralement cylindrique, contenant une membrane
15 poreuse assurant la séparation entre deux phases fluides, entre lesquelles des solutés vont s'échanger au travers de cette membrane poreuse. Ces modules seront préférablement constitués d'un faisceau de fibres creuses et perméables qui seront disposées selon l'axe longitudinal du récipient
20 cylindrique, afin d'assurer une grande surface de membrane par unité de volume du récipient, l'un des fluides circulant à l'intérieur des fibres et l'autre fluide circulant à l'extérieur.

La membrane poreuse a comme première fonction de
25 séparer les deux phases entre lesquelles le transfert de soluté va être opéré, à savoir une phase liquide et une phase fluide à pression supercritique. Cette séparation de phase est possible du fait des forces de capillarité qui maintiennent l'interface au niveau des orifices de très
30 petit diamètre de la membrane poreuse. De telles membranes

sont couramment utilisées dans l'industrie pour séparer des fluides liquides ou un fluide liquide et un fluide gazeux. Dans le cas de la présente invention, il convient bien entendu de réaliser la membrane poreuse en un matériau qui
5 ne soit pas altéré par les deux fluides et, particulièrement par le fluide à pression supercritique dont on sait qu'il a la propriété de modifier la morphologie des polymères organiques. On choisira donc préférentiellement des membranes minérales, telles que
10 celles utilisées classiquement en ultrafiltration, ou des membranes organiques non affectées par les fluides à pression supercritique, telles que sous la marque POROCRIT et qui sont formées d'un faisceau de fibres creuses perméables en polypropylène.

15 Par commodité, on appellera dans ce qui suit :
- diluant : le fluide liquide,
- solvant : le fluide à pression supercritique,
- solutés : les composés à fractionner.

La présente invention a ainsi pour objet un
20 dispositif de fractionnement de mélanges en leurs divers composants, du type comprenant des éléments de séparation montés en série et en boucle fermée, présentant des points d'injection et des points de soutirage alternés entre eux le long de la série des éléments de séparation, dans lequel
25 la boucle fermée est formée de zones successives constituées chacune par au moins un élément de séparation, ce dispositif comprenant au moins un point d'injection de solvant et un point d'injection de diluant situés entre deux zones respectives, un point d'injection de mélange, au
30 moins un point de soutirage d'extract situé en aval du

point d'injection de mélange, dans le sens de circulation du solvant, et un point de soutirage de raffinat situé en amont du point d'injection de mélange, dans le sens de circulation du solvant, caractérisé en ce que :

- 5 - le solvant est un fluide à pression supercritique,
- chacun des éléments de séparation est constitué d'un élément de séparation de phases à membrane,
- il comprend des moyens pour injecter le solvant à une pression supérieure à sa pression critique, et
- 10 pour maintenir la pression dans ladite boucle à une valeur supérieure à la pression critique,
- il comprend des moyens pour injecter le diluant et pour maintenir la pression de celui-ci à une
- valeur voisine de celle du solvant dans chacune
- 15 des zones.

Dans un mode de mise en oeuvre de l'invention les éléments de séparation à membrane sont constitués d'une enveloppe cylindrique contenant un faisceau de fibres creuses et perméables disposées suivant l'axe longitudinal

20 de l'enveloppe et des moyens d'entrée et de sortie des fluides de façon que l'un des fluides circule à l'intérieur des fibres et l'autre à l'extérieur de celles-ci. Les fibres pourront préféablement être constituées de polypropylène.

25 Par ailleurs les pressions respectives dans chacune des zones pourront être telles que le pouvoir solvant du solvant S dans chaque zone sera maintenu constant et sera différent d'une zone à l'autre. Préféablement ce pouvoir solvant diminuera dans le sens S d'écoulement du solvant.

30 Le dispositif suivant l'invention pourra comprendre

un système de pompage destiné à augmenter la pression du diluant entre chaque zone dans le sens de l'écoulement de celui-ci et d'un système d'équilibrage des pressions du diluant et du solvant dans chacune de ces zones.

5 Pour ce faire on utilisera préférentiellement des pompes volumétriques pour faire circuler le diluant à des débits contrôlés dans chacune des zones respectives.

Le système d'équilibrage des pressions pourra être constitué de récipients d'équilibrage respectifs associés à
10 chaque zone, qui seront connectés à chacun des courants de diluant et de solvant entrant et sortant respectivement de chaque zone aval dans le sens de circulation du solvant. L'interface entre le diluant et le solvant pourra être maintenu stable au moyen d'un système de mesure des niveaux
15 respectifs agissant sur la régulation de débit de la pompe correspondante.

On décrira ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, diverses formes d'exécution de la présente invention, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

20 La figure 1 est un schéma de principe du dispositif de fractionnement de mélanges suivant l'invention, comprenant quatre zones de fonctionnement.

La figure 2 est un schéma représentant la disposition en série de deux éléments de séparation à membrane et les
25 trajets respectifs à travers ceux-ci du diluant et du solvant.

La figure 3 est un schéma d'une variante d'un dispositif de fractionnement suivant l'invention comprenant trois zones de fonctionnement.

30 La figure 4 est un schéma d'une autre variante d'un

dispositif de fractionnement comprenant cinq zones de fonctionnement permettant de fractionner des mélanges en trois fractions.

La figure 5 est une vue schématique d'un mode de mise en oeuvre de l'invention et notamment de moyens d'équilibrage des pressions dans les zones de la boucle.

Dans ce qui suit et par simplification, on se limitera au cas d'un mélange de deux composants A et B à séparer en deux coupes, ce qui donne un circuit comprenant en série un point d'injection I_S de solvant et un point d'injection I_D de diluant, un point de soutirage S_E d'extraît, un point d'injection I_{A+B} du mélange à fractionner et un point de soutirage S_R de raffinat, un point de soutirage ou d'appoint de diluant A_D et un point de soutirage ou d'appoint de solvant A_S ainsi que représenté sur la figure 1.

Suivant l'invention chacun des modules de séparation pourra être constitué d'un élément de séparation 5 ou de plusieurs de ceux-ci qui seront alors disposés en série.

Sur la figure 1 le dispositif de fractionnement comprend quatre modules de séparation 1, 2, 3 et 4 définissant successivement quatre zones respectives I à IV.

Chacun des éléments de séparation 5 est constitué de membranes poreuses. Ces membranes poreuses, qui doivent être stables en présence du diluant, du solvant à pression supercritique et des solutés, sont constituées de membranes minérales, telles que celles dérivées des barrières de diffusion utilisées pour la séparation isotopique ou celles utilisées en ultrafiltration, ainsi que certaines membranes construites en polymère organique. On utilisera

préférentiellement des membranes constituées de faisceaux de fibres poreuses creuses 6 de polypropylène qui paraissent bien adaptées à l'utilisation du solvant à pression supercritique, notamment lorsque celui-ci est constitué de dioxyde de carbone, ainsi qu'à l'utilisation de nombreux solutés dissous dans une phase aqueuse ou dans une phase organique. On citera ainsi les modules séparateurs à fibres creuses commercialisés sous la marque POROCRIT. Dans les éléments de séparation 5 le diluant D circule à l'intérieur des fibres 6 et le solvant S circule à l'extérieur de celles-ci côté récipient, ainsi que représenté schématiquement sur la figure 2.

Le solvant S utilisé est constitué d'un fluide à pression supercritique, préférentiellement du dioxyde de carbone. Il est introduit en I_S dans le module 1, par un compresseur ou une pompe K, dans le sens de la circulation du solvant S représenté sur la figure par la flèche S.

De façon générale le diluant D est constitué d'un liquide insoluble ou très peu soluble dans le solvant S. Dans les modes de mise en oeuvre décrits ci-après il est constitué d'une phase aqueuse et est introduit en I_D par une pompe P qui le fait circuler en sens inverse du solvant suivant la flèche D.

Le mélange contenant les composants A et B que l'on souhaite séparer est dissous dans la phase diluant et est introduit en I_{A+B} entre les zones II et III.

Les composants A et B sont soutirés sous forme de raffinat contenant essentiellement le composant B en S_R entre la zone I et la zone II et sous forme d'extract contenant essentiellement le composant A en S_E entre la

zone III et la zone IV, étant précisé que ce raffinat et cet extrait sont soutirés sous forme dissoute dans le courant de solvant S.

Le solvant S circulant à contre-courant du diluant D et le mélange A+B étant injecté entre la zone II et la zone III, les composants A et B vont se répartir entre le diluant et le solvant. Les composants à plus forte affinité avec le solvant seront donc plus difficilement entraînés par le diluant et suivront préférentiellement le solvant tandis que les composants à affinité plus faible avec le solvant auront tendance à être plus facilement entraînés par le diluant.

On peut donc considérer en schématisant, que de chaque zone à la suivante, le pouvoir solvant du solvant S doit diminuer, sinon rester égal, et ne peut pas augmenter sauf bien entendu lorsque l'on se place à la sortie de la zone IV (pour être recyclé en zone I) en ce qui concerne le solvant et en sortie de la zone I (pour être recyclé en zone IV) en ce qui concerne le diluant D.

Suivant l'invention, afin d'obtenir une bonne séparation entre les deux phases tout en assurant le transfert des solutés entre celles-ci, on fera en sorte que les deux fluides, de part et d'autre de la membrane, soient maintenus à des pressions très voisines l'une de l'autre, de façon que les forces capillaires empêchent l'une des phases de percoler à travers la membrane pour se mélanger à l'autre phase. On fera donc en sorte que la phase liquide soit maintenue à une pression voisine de celle du fluide à pression supercritique, et ce à tout moment du procédé, y compris lors des phases transitoires de fonctionnement.

Le dispositif suivant l'invention comprend des moyens classiques de circulation du diluant liquide et de circulation du solvant à pression supercritique tels que ceux utilisés dans les installations d'extraction-
5 fractionnement utilisant les fluides à pression supercritique. Ainsi, la circulation du diluant est assurée par des pompes P et celle du solvant à pression supercritique peut être assurée soit par un compresseur K, soit par une pompe véhiculant le fluide à l'état liquéfié
10 qui est ensuite réchauffé à la température requise.

Dans le cas qui vient d'être décrit, on s'est limité au cas de deux constituants A et B mais, comme on l'a souligné précédemment, ce cas peut être étendu à plus de deux constituants en augmentant le nombre des points de
15 soutirage vers l'aval ou l'amont par rapport au point d'injection I_{A+B} du mélange A+B.

On peut bien entendu injecter le mélange à séparer soit dans la phase liquide diluant, soit dans la phase solvant à pression supercritique et soutirer les fractions
20 A et B soit en solution dans le diluant, soit dans le solvant.

Cependant il est simplement plus pratique d'injecter une solution liquide du mélange dans le diluant qu'une solution supercritique.

25 Par ailleurs bien que le soutirage des fractions puisse être opéré dans la phase diluant plutôt que dans la phase solvant, il est toutefois plus commode et moins coûteux, en général, de séparer le solvant et les fractions riches en produits A et B à extraire respectivement, compte
30 tenu des propriétés spécifiques des fluides en état

supercritique ainsi qu'il a été mentionné ci-dessous, plutôt que de séparer les fractions riches en produits A et B respectivement et le diluant D en utilisant des procédés comme la distillation et la cristallisation.

5 Dans un mode de mise en oeuvre particulier de l'invention, la séparation sera préférentiellement mis en oeuvre de telle façon que le pouvoir solvant du solvant S soit maintenu constant dans chacune des zones, mais soit différent d'une zone à l'autre, à la différence
10 fondamentale de ce qui est réalisé dans les procédés classiques d'extraction à contre-courant.

Une telle mise en oeuvre est rendue possible par les propriétés particulières des fluides à pression supercritique susmentionnées, à condition de concevoir un
15 équipement adapté pour mettre en oeuvre une telle variation. Suivant l'invention on modulera le pouvoir d'élution en faisant varier la pression du solvant S, ce qui est relativement aisé dans certaines gammes de pression/température.

20 En fait, pour des considérations technologiques, il n'est pas simple de réaliser une telle modulation du pouvoir solvant par une variation de pression à température constante (régime isotherme). On préférera donc, sans que ceci ne constitue une limitation à la mise en oeuvre du
25 procédé objet de la présente invention, réaliser ladite modulation par une variation de pression à enthalpie constante (régime adiabatique ou isenthalpique). Ceci conduira à choisir les paramètres de fonctionnement de l'installation dans une zone du diagramme pression-
30 température du fluide éluant au sein de laquelle les

variations de température resteront très faibles (quelques degrés kelvin) lors des opérations de modulation de la pression entre les zones.

On a constaté par voie expérimentale que les pouvoirs
5 solvants du fluide S, dans chacune des quatre zones
définies sur les figures 1,3 et 4 doivent être
décroissants, ce qui implique que les pressions régnant
dans chacune de ces zones doivent être décroissantes, sans
qu'il soit exclu qu'elles puissent être égales dans deux ou
10 trois zones successives, voire les quatre zones (régime
isobare). On notera qu'au contraire du solvant S qui
circule d'amont en aval dans des zones portées à des
pressions décroissantes, le diluant D circule à contre-
courant dans des zones successives portées à des pressions
15 croissantes et très voisines de celles du solvant dans
chacune d'entre elles.

Le dispositif suivant l'invention permet une mise en
oeuvre intéressante économiquement sur le plan industriel.
Un mode de mise en oeuvre possible est illustré sur la
20 figure 5. Dans celui-ci l'écoulement du solvant S à
pression supercritique entre son point d'entrée I_S et son
point de sortie E_S se fait sans perte de charge notable à
travers les modules de séparation à l'exception des vannes
notées (V_k avec $k=1,2,3,4$ représentant le n° de la zone
25 concernée) situées en aval dans le sens S de circulation du
solvant des zones I, II, III et IV, dans lesquelles on
réalisera la perte de charge souhaitée afin de réguler
parfaitement les pressions dans ces zones aux valeurs
choisies par l'opérateur.

30 L'écoulement du diluant D entre son point d'entrée I_D

et son point de sortie E_D se fait sans perte de charge notable à travers les modules de séparation, mais requiert un système de pompage pour augmenter la pression du diluant entre chacune des zones et un système d'équilibrage des pressions du diluant D et du solvant S dans chacune de ces zones. Pour ce faire, on utilise des pompes (P_K) volumétriques à piston ou à membrane pour faire circuler le diluant D à des débits bien contrôlés dans chacune des zones I à IV et on dispose un système d'équilibrage des pressions entre le diluant D et le solvant S constitué par exemple d'un récipient cylindrique (R_K) connecté à chacun des courants de diluant D et de solvant S entrant et sortant respectivement de la zone aval (K) dans le sens de circulation du solvant, dans lequel l'interface (F) entre le diluant et le solvant est maintenue stable grâce à un système de mesure de niveau (N_K) agissant sur la régulation du débit de la pompe de diluant (P_K) située en amont de la dite zone. Ce système simple est facilement automatisable et les pompes et vannes nécessaires sont disponibles et ont été testées à grande échelle dans les installations de mise en oeuvre des fluides supercritiques.

L'alimentation du mélange à séparer introduit au point I_{A+B} peut être effectuée soit directement sans dilution préalable, si le mélange est liquide à la température et à la pression d'alimentation, soit plus généralement et plus favorablement après dilution dudit mélange dans le diluant porté préalablement ou ultérieurement à cette dilution dans des conditions voisines de celles souhaitées par l'opérateur à l'entrée de la zone II.

Toutefois, dans une variante du procédé, on peut également introduire le mélange à séparer dissous dans le fluide solvant S. Cette opération de dilution est opérée classiquement selon les règles de l'art habituelles. Aussi à titre d'exemple, cette opération peut être favorablement réalisée par dissolution du mélange solide à fractionner au sein du solvant percolant sur un lit dudit solide, lequel solvant se trouvant alors dans des conditions où son pouvoir solvant est fixé de façon qu'il atteigne la concentration souhaitée en ledit mélange par saturation.

De même, si ledit mélange est liquide, on pourra favorablement faire percoler le solvant à l'état de bulles au sein de celui-ci, dans des conditions où il se sature en ledit mélange en atteignant la composition souhaitée. Si le mélange à fractionner est gazeux ou liquide, on pourra également favorablement réaliser la dissolution dans l'éluant liquide par un mélange en ligne, les deux flux étant soigneusement régulés. Cette alimentation du mélange à séparer est favorablement effectuée à une température et à une pression très voisines de celles fixées à l'entrée de la zone II. On minimise ainsi les perturbations du régime d'écoulement dans les modules de séparation amont et aval. De plus, dans une variante intéressante de l'invention, on peut utiliser cette alimentation comme apport d'enthalpie au système. En effet, la mise en oeuvre la plus favorable du procédé consiste, comme décrit ci-dessus, à réaliser les variations de pression isenthalpiques à travers des vannes de régulation. Dans certains cas, ladite détente peut s'accompagner d'une baisse notable de la température du fluide qu'il est possible de compenser en introduisant le

mélange à fractionner à une température supérieure à la température du fluide.

Lorsque la circulation du solvant S est assurée par un compresseur K, la compression du fluide est toujours source d'échauffement de celui-ci et il est alors possible de contrebalancer cet échauffement en introduisant l'appoint de solvant à une température inférieure à celle du fluide issu de la dernière colonne amont. Lorsque la circulation du solvant est assurée par une pompe, la température du solvant entrant en I_S dans le module de séparations 1 de la zone I est réglée grâce à un échangeur de chaleur situé en aval de ladite pompe.

Le raffinat et l'extract qui sont soutirés sont des solutions du mélange fractionné au sein d'une certaine quantité de diluant ou, plus favorablement, du fluide supercritique constituant le solvant. La mise en oeuvre de l'art antérieur tel que décrit par exemple dans le brevet français susmentionné FR-A-2 584 618 permet de séparer le solvant des produits obtenus, le solvant pouvant être favorablement recyclé dans le procédé via l'appoint en solvant AS.

Un des avantages importants permis par le procédé faisant l'objet de l'invention réside précisément dans la mise en oeuvre aisée de cette opération, où, à la différence des problèmes rencontrés lorsque le raffinat et l'extract sont soutirés dans le diluant, la séparation ne nécessite pas, dans le cas présent, de dispositifs complexes, ni une grande consommation d'énergie. De plus, lorsque le solvant supercritique est par exemple du dioxyde de carbone pur, les produits fractionnés ne sont pas

pollués par quelque trace de solvant résiduel, ce qui constitue un avantage supplémentaire considérable.

On décrira ci-après un exemple d'application de la présente invention dans lequel on se propose de réaliser la
5 séparation des arômes de boissons fermentées ou distillées. On sait que ces boissons sont essentiellement constituées d'eau et d'éthanol ainsi que de composants présents à très faible teneur, à savoir les arômes, qui donnent le goût et la couleur à ces boissons. Ainsi, le rhum concentré est
10 constitué à environ 50% en masse par de l'eau, 50% en masse par de l'éthanol et de moins de 0,2% d'arômes dont les plus importants sont l'acétate d'éthyle et le 2-pentanol. Une séparation sélective des arômes est très délicate car il est impossible de les obtenir par distillation, l'éthanol
15 étant également très volatil. Dans les exemples, on a modélisé la boisson distillée par une solution aqueuse d'éthanol et d'acétate d'éthyle.

Le dispositif de fractionnement utilisé est conforme à celui décrit en regard de la figure 1. L'équipement
20 comprend 20 modules élémentaires qui sont connectés en série de façon à constituer les quatre modules de séparation 1, 2, 3 et 4, ainsi que représenté sur la figure 1. Chaque module élémentaire est plus précisément constitué d'un faisceau de 120 fibres creuses en polypropylène de
25 40,3 cm de longueur, d'un diamètre extérieur de 0,6 mm et d'une épaisseur de 0,3 mm, qui est contenu dans un tube métallique 7. L'ensemble est soumis à une température soigneusement réglée à 40°C.

Le débit de fluide pouvant varier entre 0,6 kg/h et 3
30 kg/h. Le liquide à traiter circule à l'intérieur des fibres

creuses des modules séparateurs à un débit que l'on peut faire varier entre 0,1 kg/h et 0,5 kg/h grâce à des pompes volumétriques à piston connectées en amont de chacune des zones.

5

EXEMPLE 1

Dans le présent exemple le module de séparation 1 comprend neuf modules élémentaires au sein desquels les pressions des deux phases sont voisines de 20 MPa, le module de séparation 2 comprend cinq modules élémentaires
10 au sein desquels les pressions des deux phases sont voisines de 11 MPa, le module de séparation 3 comprend cinq modules élémentaires au sein desquels les pressions des deux phases sont voisines de 10 MPa, et le module de séparation 4 comprend un seul module élémentaire au sein
15 duquel les pressions des deux phases sont voisines de 7,5 MPa. Le débit de diluant D, de l'eau dans le cas présent, introduit en I_D dans la zone IV est fixé à 200 g/h, celui de solvant S, du dioxyde de carbone, introduit en I_S dans la zone I est de 3000 g/h, et celui de la charge à traiter
20 introduit dans le diluant en I_{A+B} entre la zone III et la zone II est fixé à 78 g/h et est constitué de 60 g/h d'eau, 13 g/h d'éthanol et 5 g/h d'acétate d'éthyle. Les débits de soutirage du fluide solvant en S_E entre la zone IV et la zone III (appelé extrait) est fixé à 500 g/h et celui de
25 soutirage de fluide solvant en S_R entre la zone II et la zone I (appelé raffinat) est fixé à 1500 g/h. Lorsque ces conditions ont été maintenues constantes pendant une heure environ, on pèse et on analyse les courants sortant du système et on en déduit les débits suivants exprimés en
30 grammes par heure des composants dans chacune des phases

fluides sortant du dispositif, après élimination du dioxyde de carbone :

EXEMPLE 1

Courant	Ethanol (g/h)	Acétate d'éthyle (g/h)
DILUANT ex-zone I (A_D)	1	traces
RAFFINAT (S_R)	12,5	traces
EXTRAIT (S_E)	0,5	4,9

5

On constate l'excellente sélectivité du procédé, et on retrouve bien dans l'extrait et le raffinat les quantités d'éthanol et d'acétate d'éthyle injectées en I_{A+B} .

10

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, les conditions sont très voisines de celles utilisées dans l'exemple 1, sauf que les modules de séparation sont au nombre de trois et qu'ils sont cette
15 fois-ci connectés selon le schéma de principe présenté sur la figure 3, le module de séparation 1 comprenant dix modules élémentaires au sein desquels les pressions des deux phases sont voisines de 20 MPa, le module de
20 séparation 2 comprenant cinq modules élémentaires au sein desquels les pressions des deux phases sont voisines de 11 MPa et le module de séparation 3 comprenant cinq modules élémentaires au sein desquels les pressions des deux phases sont voisines de 10 MPa. Le débit d'eau (diluant) introduit en I_d dans la zone III est fixé à 200 g/h, celui de dioxyde
25 de carbone (solvant) introduit en I_s dans la zone I est de 3000 g/h, celui de la charge à traiter introduit dans le

diluant en I_{A+B} , entre la zone III et la zone II est de 78g/h. Cette charge est constituée de 60 g/h d'eau, 13 g/h d'éthanol et 5 g/h d'acétate d'éthyle. Le fluide solvant est entièrement soutiré en aval de la zone III en S_E et on obtient, après séparation du dioxyde de carbone, un mélange liquide appelé extrait. De même le débit de soutirage de fluide solvant en S_R entre la zone II et la zone I (appelé raffinat) est fixé à 1500 g/h. Lorsque ces conditions ont été maintenues constantes pendant une heure environ, on pèse et on analyse les courants sortant du système. On en déduit les débits suivants exprimés en g par heure des composants dans chacune des phases fluides sortant du dispositif, après élimination du dioxyde de carbone :

15

EXEMPLE 2

Courant	Ethanol (g/h)	Acétate d'éthyle (g/h)
DILUANT ex-zone I (A_D)	1	traces
RAFFINAT (S_R)	12,6	traces
EXTRAIT (S_E)	0,4	4,9

On constate que les résultats sont très voisins de ceux obtenus à l'exemple 1 bien que le procédé mis en oeuvre soit simplifié par rapport à celui utilisé dans cet exemple précédent.

EXEMPLE 3

Une autre illustration du procédé et de l'équipement objets de l'invention peut être mise en oeuvre en utilisant en tant que solvant du dioxyde de carbone additionné d'un

co-solvant constitué d'un composé chiral, c'est-à-dire d'un isomères optique pur de l'espèce considérée qui sera appelé agent de résolution.

Grâce à ce mélange qui est porté à une pression
5 supercritique, on séparera un mélange constitué d'un racémique, c'est-à-dire d'un mélange équimolaire des deux énantiomères de l'espèce considérée qui sera appelée le soluté. En effet, on sait que les interactions entre le fluide à pression supercritique et les deux énantiomères
10 constituant le soluté sont stéréospécifiques et permettent donc de dissoudre sélectivement dans le fluide solvant l'un ou l'autre des énantiomères du soluté selon la conformation de l'agent de résolution et la reconnaissance chirale en résultant. La sélectivité est d'autant plus forte que
15 l'affinité des molécules devant interagir est forte. Ainsi, on sait que l'on peut utiliser une base chirale comme agent de résolution pour séparer les énantiomères d'acides organiques. Toutefois, cette séparation n'a été conduite qu'avec un seul étage de contact en mode "batch",
20 conduisant à une sélectivité limitée.

Selon le procédé objet de l'invention, on peut fractionner un soluté racémique dissous dans le diluant en utilisant un solvant constitué d'un mélange comprenant au moins un agent de résolution porté à une pression
25 supercritique. L'agent de résolution sera choisi de façon à ce qu'il ne soit pas soluble dans le diluant afin qu'il ne soit pas transféré dans la phase diluant.

Dans une variante de ce procédé, on pourra réaliser la même séparation en utilisant un agent de résolution
30 soluble dans le diluant et non soluble dans le solvant à

pression supercritique. Il est à noter que la reconnaissance chirale est fondée sur la formation d'un complexe entre l'agent de résolution et l'un des énantiomères du soluté, complexe qui doit être assez labile
5 pour être facilement brisé après la sortie de l'équipement sous forme d'extract ou de raffinat selon les cas, afin de permettre la récupération de cet énantiomère et le recyclage de cet agent de résolution.

Reprenant un des exemples cités, le procédé selon
10 l'invention mis en oeuvre sur l'équipement décrit précédemment dans l'exemple 1, les vingt modules de séparation étant connectés de façon à constituer quatre zones I à IV constituées respectivement de deux, huit, huit et deux modules élémentaires, permet d'obtenir en continu
15 une résolution du soluté racémique constitué d'ibuprofen en utilisant un solvant constitué de dioxyde de carbone additionné d'un agent de résolution constitué de R-(+)-1-phényléthylamine. On a pu ainsi obtenir deux fractions enrichies en chacun des énantiomères présentant chacune un
20 excès énantiomérique égal à 35% avec une productivité de 2 g/h.

REVENDICATIONS

- 1.- Dispositif de fractionnement de mélanges en leurs divers composants (A,E) du type comprenant des éléments de séparation (5) montés en série et en boucle fermée, présentant des points d'injection (I_S, I_D, I_{A+B}) et des points de soutirage (S_E, S_R) alternés entre eux le long de la série des éléments de séparation, dans lequel la boucle fermée est formée de zones successives (I,II,III,IV) constituées chacune par au moins un élément de séparation (5), ce dispositif comprenant au moins un point d'injection (I_S) de solvant (S) et un point d'injection (I_D) de diluant (D) situés entre deux zones respectives, un point d'injection (I_{A+B}) de mélange, au moins un point de soutirage (S_E) d'extract (E) situé en aval du point d'injection (I_{A+B}) de mélange, dans le sens de circulation du solvant (S), et un point de soutirage (S_R) de raffinat situé en amont du point d'injection de mélange, dans le sens de circulation du solvant (S), caractérisé en ce que :
- le solvant (S) est un fluide à pression supercritique,
 - chacun des éléments de séparation est constitué d'un élément de séparation de phases à membrane (5),
 - il comprend des moyens pour injecter le solvant (S) à une pression supérieure à sa pression critique, et pour maintenir la pression dans ladite boucle à une valeur supérieure à la pression critique,
 - il comprend des moyens pour injecter le diluant (D) et pour maintenir la pression de celui-ci à une

valeur voisine de celle du solvant (S) dans chacune des zones (I,II,III,IV).

2.- Dispositif suivant la revendication 1 caractérisé en ce que les éléments de séparation sont constitués d'une enveloppe cylindrique contenant un faisceau de fibres (6) creuses et perméables, disposées suivant l'axe longitudinal de l'enveloppe et des moyens d'entrée et de sortie des fluides, de façon que l'un des fluides circule à l'intérieur des fibres (6) et l'autre à l'extérieur de celles-ci.

3.- Dispositif suivant la revendication 2 caractérisé en ce que les fibres (6) sont constituées de polypropylène.

4.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les pressions respectives dans chacune des zones (I,II,III,IV) sont telles que le pouvoir solvant du solvant (S) dans chaque zone est maintenu constant et est différent d'une zone à l'autre.

5.- Dispositif suivant la revendication 4 caractérisé en ce que le pouvoir solvant du solvant (S) diminue dans le sens de son écoulement.

6.- Dispositif suivant l'une des revendications 4 ou 5 caractérisé en ce que l'enthalpie est maintenue constante dans l'ensemble des zones (I,II,III,IV).

7.- Dispositif suivant l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend un système de pompage pour augmenter la pression du diluant (D) entre chaque zone (I,II,III,IV), dans le sens d'écoulement de celui-ci, et un système d'équilibrage des pressions du diluant (D) et du solvant (S) dans chacune de ces zones.

8.- Dispositif suivant la revendication 7 caractérisé en ce qu'on utilise, des pompes volumétriques (P1,P2,P3,P4) pour faire circuler le diluant (D) à des débits contrôlés dans chacune des zones respectives (I,II,III,IV).

5 9.- Dispositif suivant l'une des revendications 7 ou 8 caractérisé en ce que le système d'équilibrage des pressions est constitué de récipients d'équilibrage (R1,R2,R3,R4) respectivement associés à chaque zone (I,II,III,IV) et qui sont connectés à chacun des courants
10 de diluant (D) et de solvant (S) entrant et sortant respectivement de chaque zone aval, dans le sens de circulation du solvant (S).

10.- Dispositif suivant la revendication 9 caractérisé en ce que l'interface entre le diluant (D) et
15 le solvant (S) est maintenue stable au moyen d'un système de mesure des niveaux respectifs (N1,N2,N3,N4) des récipients d'équilibrage (R1,R2,R3,R4) agissant sur la régulation de débit de la pompe correspondante (P1,P2,P3,P4).

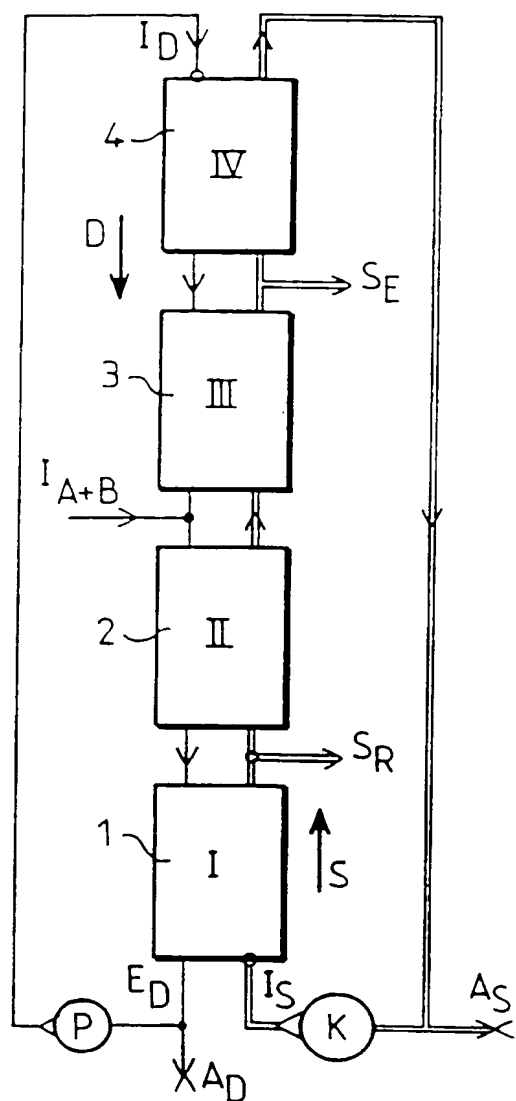


FIG.1

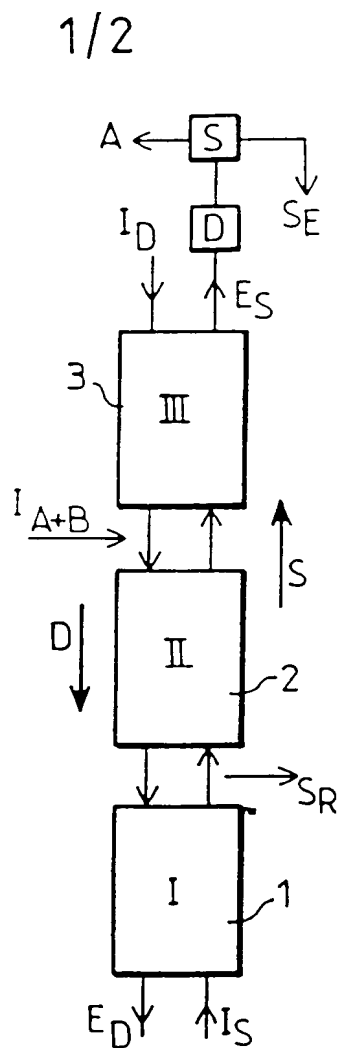


FIG. 3

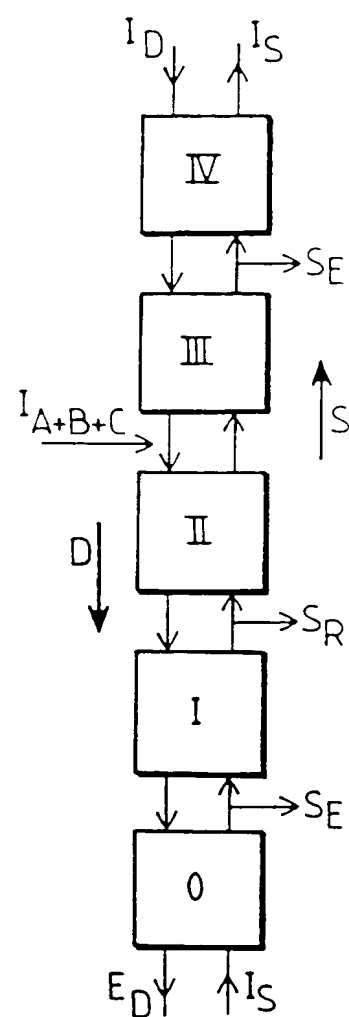


FIG.4

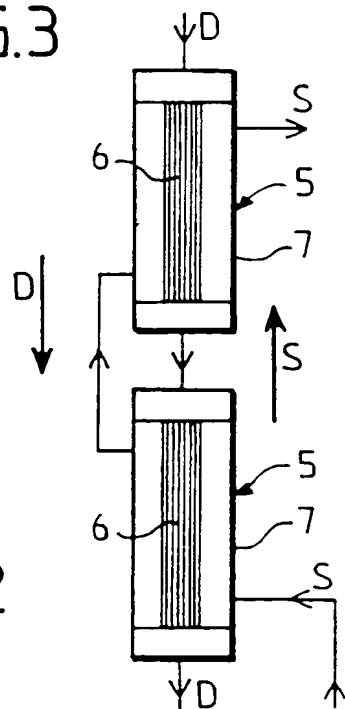


FIG. 2



2/2

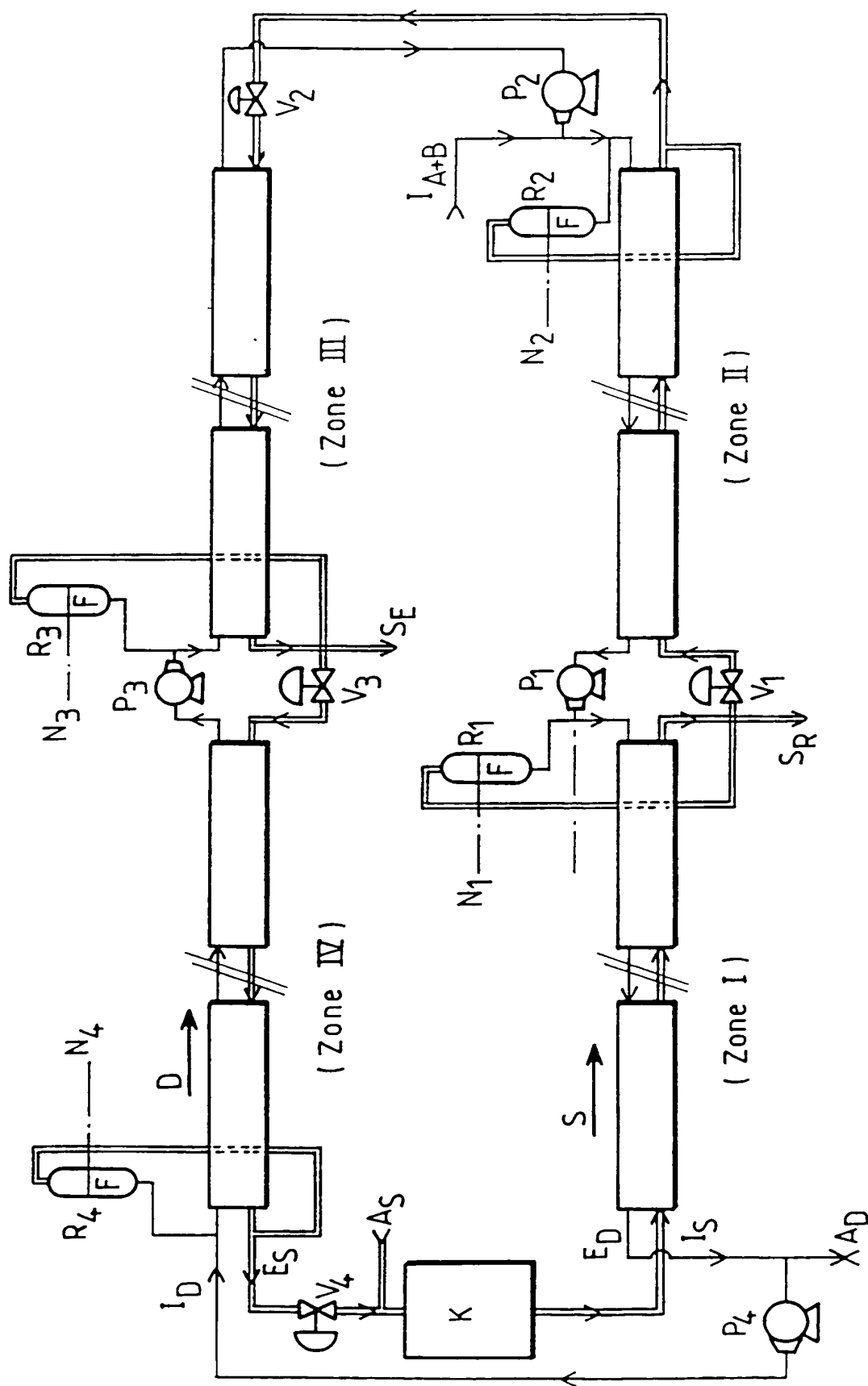


FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Application No

PCT/FR 00/01503

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D11/04 B01D61/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 430 224 A (SCHUCKER ROBERT C) 4 July 1995 (1995-07-04)	1,2
A	figure 1	4,5
Y	US 3 969 196 A (ZOSEL KURT) 13 July 1976 (1976-07-13)	1,2
A	figures 2,3,5,6	4,5
Y	DE 37 15 983 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 19 November 1987 (1987-11-19)	1
	figures 1,2	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but after the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2000

Date of mailing of the international search report

03/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 eppo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Paepe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01503

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family members)	Publication date
US 5430224	A	04-07-1995	NONE	
US 3969196	A	13-07-1976	BE 646641 A	16-10-1964
			DE 1493190 A	18-09-1969
			FR 1390751 A	18-06-1965
			GB 1057911 A	
			JP 54010539 B	08-05-1979
			NL 6404125 A,B	19-10-1964
			SE 322509 B	13-04-1970
			CH 441232 A	15-01-1968
			IL 22168 A	25-01-1968
DE 3715983	A	19-11-1987	FR 2598717 A	20-11-1987
			GB 2190398 A	18-11-1987
			NL 8701097 A	01-12-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Internationale No

PCT/FR 00/01503

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D11/04 B01D61/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 430 224 A (SCHUCKER ROBERT C) 4 juillet 1995 (1995-07-04)	1,2
A	figure 1	4,5
Y	US 3 969 196 A (ZOSEL KURT) 13 juillet 1976 (1976-07-13)	1,2
A	figures 2,3,5,6	4,5
Y	DE 37 15 983 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 19 novembre 1987 (1987-11-19)	1
	figures 1,2	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

1. Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31-651 4000
Fax: (+31-70) 340-3016

Signature et titre

De Paepe, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. 2 internationale No

PCT/FR 00/01503

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membres(s) de la famille de brevets(s)	Date de publication
US 5430224 A	04-07-1995	AUCUN	
US 3969196 A	13-07-1976	BE 646641 A	16-10-1964
		DE 1493190 A	18-09-1969
		FR 1390751 A	18-06-1965
		GB 1057911 A	
		JP 54010539 B	08-05-1979
		NL 6404125 A,B	19-10-1964
		SE 322509 B	13-04-1970
		CH 441232 A	15-01-1968
		IL 22168 A	25-01-1968
DE 3715983 A	19-11-1987	FR 2598717 A	20-11-1987
		GB 2190398 A	18-11-1987
		NL 8701097 A	01-12-1987

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire SPX-PCT-6	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 01503	Date du dépôt international (jour/mois/année) 31/05/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 04/06/1999
Déposant SEPALEX (SOCIETE ANONYME)		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des **dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1



Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PC 00/01503

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D11/04 B01D61/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 430 224 A (SCHUCKER ROBERT C) 4 juillet 1995 (1995-07-04)	1,2
A	figure 1	4,5
Y	US 3 969 196 A (ZOSEL KURT) 13 juillet 1976 (1976-07-13)	1,2
A	figures 2,3,5,6	4,5
Y	DE 37 15 983 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 19 novembre 1987 (1987-11-19)	1
	figures 1,2	

☐

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Paepe, P



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 00/01503

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5430224	A	04-07-1995	NONE	
US 3969196	A	13-07-1976	BE 646641 A	16-10-1964
			DE 1493190 A	18-09-1969
			FR 1390751 A	18-06-1965
			GB 1057911 A	
			JP 54010539 B	08-05-1979
			NL 6404125 A,B	19-10-1964
			SE 322509 B	13-04-1970
			CH 441232 A	15-01-1968
			IL 22168 A	25-01-1968
DE 3715983	A	19-11-1987	FR 2598717 A	20-11-1987
			GB 2190398 A	18-11-1987
			NL 8701097 A	01-12-1987

